

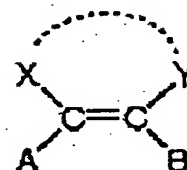
**ORGANIC MATERIAL FOR OPTICAL ELEMENT**

**Patent number:** JP9061647  
**Publication date:** 1997-03-07  
**Inventor:** YOSHIDA TAKUJI, ARISHIMA KOICHI, EBISAWA FUMIHIRO, SUKEGAWA TAKESHI, ISHIKAWA ATSUSHI, KOBAYASHI TATSUYA, HORIKAWA YUKI  
**Applicant:** NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>., KANEBO LTD  
**Classification:**  
- **international:** G02B6/12; C07D409/08; C07D409/14; C07D409/14; C08K5/3417; C08K5/48; C08L101/00; G02B1/04; G02F1/313  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19950217402 19950825  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP9061647**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To disperse a diaryl ethene deriv. at a high concn. and to obtain a material which is large in refractive index by using a deriv. which alone is amorphous as the diaryl ethene deriv.

**SOLUTION:** This org. material for optical elements is constituted by using such diaryl ethene deriv. which alone is amorphous and is expressed by formula in the org. material consisting of the diaryl ethene deriv. changed in the refractive index by light and a high-polymer material and is formed on the optical waveguide on a substrate. In the formula, A, B denote 3-benzothienyl deriv., 3-thienyl deriv., etc. X, Y denote substd. residues, X and Y cooperatively constitute a cyclic structure. The easy dispersion of the amorphous diaryl ethene deriv. into the polymer at a high concn. is possible even if such amorphous diaryl ethene deriv. is used. The change in its refractive index corresponds 1:1 to the concn. of the amorphous diaryl ethene deriv. As a result, a high effect is exhibited as the functional material for optical elements capable of controlling light with light.

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-61647

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>            | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 2 B 6/12                         |       |        | G 0 2 B 6/12   | N      |
| C 0 7 D 409/08                       | 2 0 7 |        | C 0 7 D 409/08 | 2 0 7  |
| 409/14                               | 2 0 7 |        | 409/14         | 2 0 7  |
|                                      | 3 0 7 |        |                | 3 0 7  |
| C 0 8 K 5/3417                       | K B G |        | C 0 8 K 5/3417 | K B G  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く |       |        |                |        |

(21) 出願番号 特願平7-217402

(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 吉田 卓史

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 有島 功一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

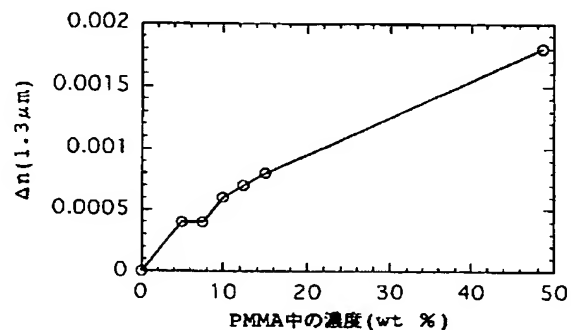
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光素子用有機材料

(57) 【要約】

【課題】 ジアリールエテン誘導体を高濃度に分散させ、屈折率変化 ( $\Delta n$ ) が大きな光素子用有機材料を提供すること。

【解決手段】 基板上的光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料とからなる有機材料でジアリールエテン誘導体として単独では非晶質のものを用いて、光素子用有機材料を構成する。このものは、高分子中に高濃度に分散し、屈折率変化も大きい。

実施例1の光素子用有機材料の  $\Delta n$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料とからなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体が単独では非晶質であることを特徴とする光素子用有機材料。

【請求項 2】 基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料とからなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体が下記一般式（１）で示される構造であることを特徴とする光素子用有機材料。

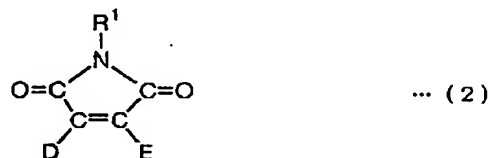
【化 1】



（ただし、式中 A, B は 3-ベンゾチエニル誘導体、3-チエニル誘導体または 3-インドリル誘導体を表し、X, Y は置換残基を表し、X, Y で共同して環状構造を構成する。）

【請求項 3】 基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料とからなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体が単独では非晶質であり、誘導体分子内に炭素数 6 以上のアルキル基、水素のすべてをあるいはその一部をフッ素置換した炭素数 3 以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を有する下記一般式（２）、（３）または（４）で示される構造であることを特徴とする光素子用有機材料。

【化 2】



【化 3】



【化 4】



（ただし、式中 D, E, G, J, L, M は下記一般式（５）の 3-ベンゾチエニル誘導体、一般式（６）の 3-チエニル誘導体または一般式（７）の 3-インドリル誘導体を表し、R<sup>1</sup> はアルキル基またはシアノエチル基を表す。）

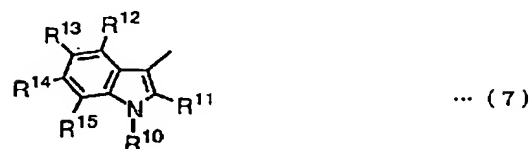
【化 5】



【化 6】



【化 7】



（ただし、R<sup>10</sup> はアルキル基、アシル基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表し、R<sup>2</sup> ~ R<sup>9</sup> と R<sup>11</sup> ~ R<sup>15</sup> は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表すが、一般式（２）、（３）または（４）のそれぞれについて少なくとも 1 つの置換基は炭素数 6 以上のアルキル基、炭素数 3 以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、PLC 導波路に代表される光導波路から構成される光素子に用いられる光素子用有機材料に関し、詳しくは光で光を制御する光-光素子に用いられる有機材料であって、大きな屈折率変化を生じる光素子用有機材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光によって屈折率（n）を変化させる材料としては、フォトリフラクティブ材料が知られているが、光によって色を変化させる材料、フォトクロミック（PC）材料も光によって色を変化させると同時に、屈折率（n）を変化させることができ、フォトリフラクティブ材料の一つとして知られるようになってきた。

【0003】 従来からある PC 材料は、最初に特定の波長の光を照射し、色を変化させた後、異なる波長の光を照射する（フォトンモード）か、もしくは加熱（ヒートモード）によって光による変化を元の状態に戻すことができるものであるが、一般にヒートモードによる変化が存在するため、室温程度でも数日から数カ月で状態が変化してしまい光素子用の材料としては経時的変化のため信頼性に欠け、実用化への大きな問題となっていた。

【0004】近年、ヒートモード反応がほとんど起こらず、フォトンモードのみでフォトクロミック反応を起こすPC材料として、ジアリールエテン誘導体が開発された。この誘導体はヒートモード反応が起こらないため、80℃という高温下でも数カ月以上も状態を安定に保持することができ、光素子用の材料として必要な経時安定性、信頼性を確保できる可能性を有している。

【0005】このジアリールエテン誘導体の持つ特徴を生かし、光素子用材料に応用する開発が活発になってきた。ジアリールエテン誘導体を用いれば、状態（屈折率）を変化させたい時にだけ光を照射すればよく、状態（屈折率）が変化してしまった後は、その状態（屈折率）を保持するためには何らのエネルギーを必要としない、いわゆるエネルギー・フリーな、自己保持型の光素子を得ることができるからである。

【0006】従来、屈折率を変化させる光素子としては、熱によってスイッチングを行う熱効果型のTOスイッチ（Thermal Optical Switch）が実用化に近い光素子として検討されている。TOスイッチは屈折率の変化を熱によって行うため、状態（屈折率）を変化させた後でも、その状態（屈折率）の保持、すなわち温度を一定に維持するためのエネルギーを必要とし続ける光素子である。一般に光素子は機械的、電子的素子とは異なり、ある状態を保持するためには、上記のTOスイッチのように、エネルギーの供給が不可欠であるため、ジアリールエテン誘導体を用いたエネルギー・フリーな光素子を実現することは産業上非常に有益なことである。

【0007】しかしながら、上記のTOスイッチの屈折率変化（ $\Delta n$ ）が $10^{-2}$ から $10^{-3}$ であるのに対し、ジアリールエテン誘導体をポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリスチレンなどの高分子に分散させた場合の $\Delta n$ は、せいぜい $10^{-4}$ 程度と小さいのが現状であった。この $\Delta n$ が小さいことがジアリールエテン誘導体を光素子用材料に用いる上で大きな障壁となっていた。

【0008】上記の $\Delta n$ を大きくするために、ジアリールエテン誘導体の分子設計により分子固有の $\Delta n$ を大きくすることが試みられてきたが、 $\Delta n$ を現状より1桁以上大きくしなければ実用には供し得ないため、未だ満足し得る誘導体を得られていなかった。また、 $\Delta n$ を大きくするために、ジアリールエテン誘導体を高分子中に高濃度に分散させる方法もあるが、後述する比較例1に示されるように、ある濃度以上ではジアリールエテン誘導体が微粒子状になってしまい、実質的に均一な高濃度分散ができないか、あるいは後述する比較例2に示されるように、均一分散しても、ある濃度以上では $\Delta n$ が頭打ちとなり、 $\Delta n$ の大きな材料を得ることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述

のような従来技術の問題点に鑑み、ジアリールエテン誘導体を高濃度に分散させ、 $\Delta n$ の大きな材料を提供することである。

【0010】

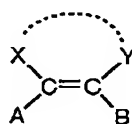
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上述の課題は、ジアリールエテン誘導体として非晶質の誘導体を用いることにより解決できることを見出し、高濃度に高分子中に分散でき、かつ $\Delta n$ の大きな材料を得た。

【0011】すなわち、第1の発明は、基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料からなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体が単独では非晶質であることを特徴とする光素子用有機材料である。

【0012】第2の発明は、基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料からなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体下記一般式（1）で示される構造であることを特徴とする光素子用有機材料である。

【0013】

【化8】



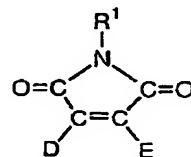
… (1)

【0014】（ただし、式中A, Bは3-ベンゾチエニル誘導体、3-チエニル誘導体または3-インドリル誘導体を表し、X, Yは置換残基を表し、X, Yで共同して環状構造を構成する。）

第3の発明は、基板上の光導波路に形成される、光によって屈折率が変化するジアリールエテン誘導体と高分子材料からなる有機材料において、ジアリールエテン誘導体が単独では非晶質であり、誘導体分子内に炭素数6以上のアルキル基、水素のすべてを、あるいはその一部を、フッ素置換した炭素数3以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を有する下記一般式（2）、（3）または（4）で示される構造であることを特徴とする自己保持型光素子用有機材料である。

【0015】

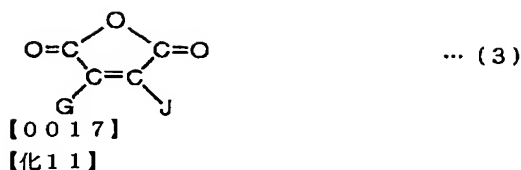
【化9】



… (2)

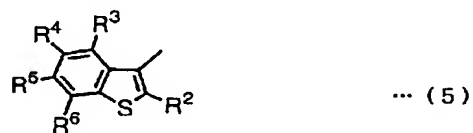
【0016】

【化10】

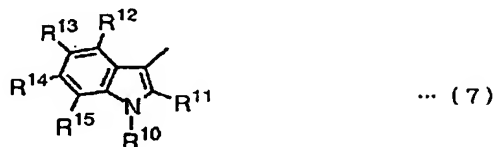


【0018】(ただし、式中D, E, G, J, L, Mは下記一般式(5)の3-ベンゾチエニル誘導体、一般式(6)の3-チエニル誘導体または一般式(7)の3-インドリル誘導体を表し、R<sup>1</sup>はアルキル基またはシアノエチル基を表す。)

【0019】  
【化12】



【0020】  
【化13】



【0022】(ただし、R<sup>10</sup>はアルキル基、アシル基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>9</sup>とR<sup>11</sup>~R<sup>15</sup>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表すが、一般式(2), (3)または(4)のそれぞれについて少なくとも1つの置換基は炭素数6以上のアルキル基、炭素数3以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を表す。)

【0023】

【発明の実施の形態】本発明に用いるジアリールエテン誘導体としては、例えば表1~表5に示される化合物が挙げられるが、非晶質のものであれば良く、これらに限定されない。また、結晶性のジアリールエテン誘導体を高分子の主鎖にペンダント状に結合させ実質的に非晶質

性を付与した高分子系のジアリールエテン誘導体も用いることができる。

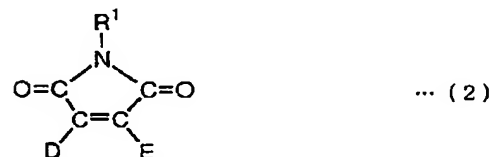
【0024】本発明に用いるジアリールエテン誘導体の中でも、下記一般式(1)

【0025】  
【化15】



【0026】(ただし、式中A, Bは3-ベンゾチエニル誘導体、3-チエニル誘導体または3-インドリル誘導体を表し、X, Yは置換残基を表し、X, Yで共同して環状構造を構成する。)で示されるような化学構造の骨格部分が環状構造を有している誘導体が光素子の信頼性の上で好ましく、さらに誘導体分子内に炭素数6以上のアルキル基、水素のすべてを、あるいはその一部を、フッ素置換した炭素数3以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を有する下記一般式(2), (3)または(4)で示される構造であることが非晶質性が増し、特に好ましい。

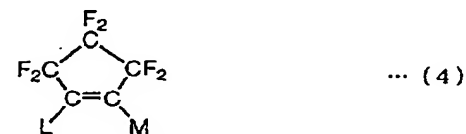
【0027】  
【化16】



【0028】  
【化17】

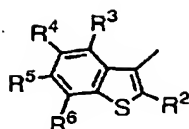


【0029】  
【化18】



【0030】(ただし、式中D, E, G, J, L, Mは下記一般式(5)の3-ベンゾチエニル誘導体、一般式(6)の3-チエニル誘導体または一般式(7)の3-インドリル誘導体を表し、R<sup>1</sup>はアルキル基またはシアノエチル基を表す。)

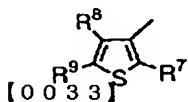
【0031】  
【化19】



… (5)

【0032】

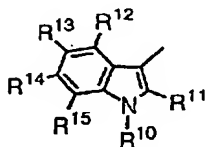
【化20】



… (6)

【0033】

【化21】



… (7)

【0034】(ただし、 $R^{10}$ はアルキル基、アシル基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ と $R^{11} \sim R^{16}$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、環状炭化水素基またはフッ素置換アルキル基を表すが、一般式(2)、(3)または(4)のそれぞれについて少なくとも1つの置換基は炭素数6以上のアルキル基、炭素数3以上のフルオロアルキル基または嵩高い置換基を表す。)

炭素数6以上のアルキル基あるいは炭素数3以上のフルオロアルキル基としては直鎖構造でも枝分かれ構造でも良い。嵩高い置換基としては、tert-ブチル基、ネオペンチル基、アダマンチル基あるいはノルボルニル基等が好適に用いられる。これらの置換基は分子内に少なくとも一つあれば好ましいが、二つ以上(同じ置換基でも異なる置換基でもよい)あれば、さらに非晶質性が増し、本発明の主旨に沿った光素子用有機材料が得られる。

【0035】次に、上記のようなジアリールエテン誘導体を分散させる高分子は特に限定されないが、PMMA

系等の非晶質高分子が好ましい。

【0036】高分子に分散させるジアリールエテン誘導体の比率は光素子用有機材料100部当り5～99重量部、すなわち5～99wt%で通常用いられるが、ジアリールエテン誘導体の特性を生かすためには、20～99wt%が好ましく、さらに55～99wt%が特に好ましい。ジアリールエテン誘導体が5wt%未満では $\Delta n$ が小さく、光素子用材料としては十分な性能が出しがたく、また99wt%を越えると機械的強度や安定性の点で素子の信頼性を損なう。

【0037】ほとんどの高分子材料は非晶質であり、この非晶質である高分子材料中に均一に分散させたい低分子材料が同じく非晶質であれば、非晶質同士で分散することが非常に容易になる。そこで、同じく非晶質となるジアリールエテン誘導体であれば、上述のように非晶質同士で分散させることが非常に容易になるため、非晶質性ジアリールエテン誘導体を高濃度に分散させることが可能となる。

【0038】非晶質性ジアリールエテン誘導体を得るためには、前記誘導体分子内に炭素鎖6以上の炭素鎖を導入すればよい。

【0039】あるいは、非晶質性ジアリールエテン誘導体を得るために、前記誘導体分子内に嵩高い置換基を導入してもよい。

【0040】非晶質性ジアリールエテン材料を高濃度に高分子中に分散させた、 $\Delta n$ の高い本発明による材料を用いることにより、エネルギー・フリーな自己保持型の光素子を初めて得ることが可能となった。

【0041】本発明に用いる非晶質性ジアリールエテン材料としては、下記の表1～表5に示す化合物がよいが、非晶質性のものであれば特にこれらに限定はされない。また、従来知られているジアリールエテン誘導体に、置換基を施し、高分子の主鎖にペンダント状に結合させた高分子系の非晶質性ジアリールエテン材料を用いることもできる。

【0042】

【表1】

・1 非晶質性ジアリールエテン誘導体

| No. | 構造式 | No.  | 構造式 |
|-----|-----|------|-----|
| 1-1 |     | 1-6  |     |
| 1-2 |     | 1-7  |     |
| 1-3 |     | 1-8  |     |
| 1-4 |     | 1-9  |     |
| 1-5 |     | 1-10 |     |

【0043】

【表2】

非晶質性ジアリールエテン誘導体

| No.  | 構造式 | No.  | 構造式 |
|------|-----|------|-----|
| 1-11 |     | 1-16 |     |
| 1-12 |     | 1-17 |     |
| 1-13 |     | 1-18 |     |
| 1-14 |     | 1-19 |     |
| 1-15 |     | 1-20 |     |

【 0 0 4 4 】

【表 3】

非晶質性ジアリールエテン誘導体

| No.  | 構造式 | No.  | 構造式 |
|------|-----|------|-----|
| 1-21 |     | 1-26 |     |
| 1-22 |     | 1-27 |     |
| 1-23 |     | 1-28 |     |
| 1-24 |     |      |     |
| 1-25 |     |      |     |

【0045】

【表4】

非晶質性ジアリールエテン誘導体

| No. | 構造式 | No. | 構造式 |
|-----|-----|-----|-----|
| 2-1 |     | 2-3 |     |
| 2-2 |     | 2-4 |     |

| 非晶質性ジアリールエテン誘導体 |     |     |     |
|-----------------|-----|-----|-----|
| No.             | 構造式 | No. | 構造式 |
| 2-5             |     | 2-7 |     |
| 2-6             |     | 2-8 |     |

【0047】基本的には非晶質性ジアリールエテン材料を得るために炭素数6以上のアルキル鎖（直鎖構造や枝分かれ構造を含む）や、一部もしくは全部の水素をフッ素置換した炭素数3以上のアルキル鎖（直鎖構造や枝分かれ構造を含む）をジアリールエテン分子内に結合させるか、または嵩高い置換基（tert-ブチル基やアダマンチル基など）をジアリールエテン分子内に結合させて本発明に用いられる非晶質性ジアリールエテン誘導体を得ることができる。またこれらを組み合わせた置換基を導入した場合、すなわち炭素数6以上のアルキル鎖（直鎖構造や枝分かれ構造を含む）、一部もしくは全部の水素をフッ素置換した炭素数3以上のアルキル鎖（直鎖構造や枝分かれ構造を含む）、嵩高い置換基（tert-ブチル基やアダマンチル基など）をそれぞれ2以上（異なる置換基からまたは同じ置換基を）導入したジアリールエテン誘導体では効果はさらに大きくなり非晶質性が増し、高濃度に分散させることが可能となり本発明の主旨に沿った光素子用有機材料が得られた。

【0048】ここで、フッ素置換したアルキル鎖（直鎖構造や枝分かれ構造を含む）を導入した場合、アルキル鎖の末端がフッ素に置換されていると良好な非晶質性ジアリールエテン誘導体を得ることが出来た。さらに、フッ素置換をした場合はアルキル鎖長は炭素数3以上で良好な非晶質性ジアリールエテン誘導体となり、フッ素置換していないアルキル鎖の場合には炭素数が6以上必要であることと比較して興味深い。

【0049】次に、上記のようにして得られた非晶質性ジアリールエテン材料を分散させる高分子としては、どのような高分子でも適用可能であるが、上述したよう

に、非晶質高分子の方が非晶質性ジアリールエテン誘導体を分散させるには適しているため、結晶性の高分子よりは非晶質高分子の方が好ましい。

【0050】非晶質性ジアリールエテン材料を高分子に分散させる本発明において、非晶質性ジアリールエテン材料の比率は光素子用有機材料100重量部当り5～99重量部（以下wt%と略す）の範囲で適用可能であるが、非晶質性ジアリールエテン材料の特性を生かすためには20～99wt%が好ましく、より好ましくは55～99wt%が適当である。非晶質性ジアリールエテン材料が5wt%未満では屈折率変化（Δn）が小さすぎて光素子用材料とはならず、99wt%より多い場合には剛性や耐候性の点で安定に存在することが出来ないため、上記の比率が適当である。また、20wt%以上であれば高分子との相容性がよくなり、55wt%以上では高分子との相容性がさらによくなるとともに、Δnも従来の材料に比べて1桁あげることができ、光素子用材料として最適である。

【0051】

【実施例】以下、比較例と実施例とをあげて本発明をさらに詳細に説明する。

【0052】【比較例1】比較例としてジアリールエテン誘導体ではあるが結晶性の高い化合物（下記の表6のNo. 3-1）とPMMA（Mw=100,000）とを混合比率で約5, 7.5, 10, 12.5, 15wt%分散させた組成物溶液を下記のように調製した。

【0053】

【表6】

結晶性ジアリールエテン誘導体（比較化合物）

| No. | 構造式 | No. | 構造式 |
|-----|-----|-----|-----|
| 3-1 |     | 3-2 |     |

【0054】所定の比率となるように、ジアリールエテン誘導体（表3のNo. 3-1）とPMMAとを秤取り、メチル・イソブチル・ケトン（MIBKと略す）とモノクロルベンゼンの1：1混合溶媒を加え、固体部（ジアリールエテン誘導体とPMMAの合計量）と混合溶媒との比率が、固体部：混合溶媒＝20：80wt%となるように調整し、室温で一昼夜300rpmで撹拌した。しかしながら、均一溶液とはならずジアリールエテン誘導体の不溶部（沈殿）が存在した。

【0055】この沈殿を含む溶液を90℃に加熱したところ均一溶液が得られたので、シリコン基板上に2000rpm・20秒間の条件でスピコートし薄膜を得た。

【0056】この薄膜を顕微鏡で観察したところ、表7のように、10wt%までは薄膜内に微結晶が存在しなかったが、12.5wt%以上では微結晶の析出が観察できた。この薄膜の屈折率変化（ $\Delta n$ ）をセキテクノロン社METRICONモデル2010のプリズムカブラを用いて、プリズム・カブラ法により測定した。測定は、フォトクロミズムを誘起する光を照射し、光照射す

る前後の屈折率の値から $\Delta n$ を求めた。 $\Delta n$ の値を同じく下記の表7に示し、図1に図示する。ここで、フォトクロミズムを誘起する光照射の条件は以下の通りである。

【0057】500WのHg-Xe可視光源（ケンコー社・SUPER BRIGHT 500、モデルXEF-501S）、もしくは350WのHg紫外光源（ケンコー社・SUPERCURE-352S）からの光をモノクロメータ（島津社・SPG-100ST、制御部：AT-100PC）に通し、単色光として上記で得た薄膜に照射した。照射光の波長は430nm（4.98mW/cm<sup>2</sup>）と560nm（2.28mW/cm<sup>2</sup>）で、それぞれ1分間、5分間照射した。

【0058】表7、図1から明らかなように、結晶性のジアリールエテン誘導体を用いた場合、ポリマ中に高濃度に分散することができず、ジアリールエテン誘導体が10wt%以上では微結晶が析出してしまい、屈折率変化は大幅に減少した。

【0059】

【表7】

高結晶性ジアリールエテン誘導体（表6のNo. 3・1の化合物）

| 濃度（wt%） | 微結晶の有無  | $\Delta n$ （1.3 $\mu m$ ） |
|---------|---------|---------------------------|
| 4.98    | なし      | 0.0003                    |
| 7.24    | なし      | 0.0007                    |
| 10.07   | なし      | 0.0006                    |
| 12.51   | 微結晶あり   | 0.0005                    |
| 14.92   | 微結晶多数あり | 0.0003                    |

【0060】【比較例2】もう1つの比較例としてジアリールエテン誘導体で結晶性ではあるが結晶性がそれほど高くない化合物（表6のNo. 3・2）とPPMA（Mw＝100,000）とを混合比率で約5, 7, 5, 10, 12.5, 15, 30, 50wt%分散させた組成物溶液を比較例1と同様な手法で調製した。

【0061】比較例1と同様に、MIBK：モノクロル

ベンゼン＝1：1の混合溶媒を加え、固体部：混合溶媒＝20：80wt%となるように調整し、室温で一昼夜300rpmで撹拌した。その結果、比較例1とは異なり、不溶部（沈殿）の存在しない均一な溶液を室温下で得ることができた。

【0062】この均一溶液を比較例1と同様、シリコン基板上に2000rpm・20秒間の条件でスピコー

とし薄膜を得た。

【0063】顕微鏡でこの薄膜を観察したところ、表8のように、50wt%という高濃度に分散させた場合でも微結晶の存在は確認できなかった。

【0064】420nm (3.15mW/cm<sup>2</sup>) と560nm (2.28mW/cm<sup>2</sup>) の光をそれぞれ5分間、50分間照射し、屈折率変化(Δn)を同様な方法で測定した。その結果を下記の表8と図2に示す。

【0065】表8と図2から明らかなように、結晶性の比較的低いジアリールエテン誘導体を用いた場合でも、本発明による工夫を加えないと、ポリマ中に高濃度に分散することは可能であるが、そのΔnは10wt%以上

で頭打ちとなってしまう、濃度とΔnが1:1に対応しなくなった。

【0066】濃度と絶対屈折率の関係を図4に示す。絶対屈折率は濃度と1:1に対応しており、見かけ上はポリマ中に均一に分散できているが、Δnの検討(図2)から、フォトクロミック(PC)反応を起こす場合には結晶性が低いとはいえ、ジアリールエテン誘導体間で何らかの相互作用が働いていることが示唆される。この相互作用によりフォトクロミック(PC)反応が阻害されていると思われる。

【0067】

【表8】

低結晶性ジアリールエテン誘導体(表6のNo. 3・2の化合物)

| 濃度 (wt%) | 微結晶の有無 | Δn (1.3μm) |
|----------|--------|------------|
| 4.98     | なし     | 0.0003     |
| 7.58     | なし     | 0.0005     |
| 9.98     | なし     | 0.0005     |
| 12.46    | なし     | 0.0005     |
| 15.00    | なし     | 0.0006     |
| 29.43    | なし     | 0.0009     |
| 49.70    | なし     | 0.0008     |

【0068】[実施例1]炭素数6個が直鎖状に結合したフッ素系のジアリールエテン誘導体(表1のNo. 1-1)は非晶質性の化合物である。この非晶質性のジアリールエテン誘導体を用い、比較例1, 2と同様にPMMA (Mw=100,000)中に、混合比率で約約5, 7.5, 10, 12.5, 15, 30, 50wt%分散させた組成物溶液を調整した。

【0069】比較例1, 2と同様に、MIBK:モノクロルベンゼン=1:1の混合溶媒を加え、固体部:混合溶媒=20:80wt%となるように調整し、室温で一昼夜300rpmで撹拌した。その結果、不溶部(沈殿)の存在しない均一な溶液を室温下で得ることが出来た。

【0070】この均一溶液をシリコン基板上に2000rpm・20秒間の条件でスピコートし、不溶部のない均一な薄膜を得た。

【0071】顕微鏡でこの薄膜を観察したところ、表9のように、50wt%という高濃度に分散させた場合で

も微結晶の存在は確認できなかった。

【0072】365nm (10.9mW/cm<sup>2</sup>) と580nm (2.37mW/cm<sup>2</sup>) の光をそれぞれ200秒間、10分間照射し、屈折率変化(Δn)を同様な方法で測定した。測定した結果を下記の表9と図3に示す。

【0073】表9と図3から明らかなように、非晶質性ジアリールエテン誘導体を用いた場合でも、容易にポリマ中に高濃度に分散することができ、そのΔnは非晶質性ジアリールエテン誘導体の濃度と1:1に対応した。

【0074】濃度と絶対屈折率の関係をみると(図5)、絶対屈折率は濃度と1:1に対応しており、ポリマ中に均一に分散できており、しかも図3の検討から、比較例2のような分子間の相互作用もなく、フォトクロミック(PC)反応が阻害されない材料が得られたことが分かった。

【0075】

【表9】

非晶質性ジアリールエテン誘導体（表1のNo. 1-1の化合物）

| 濃度 (wt%) | 微結晶の有無 | $\Delta n$ (at 1.3 $\mu m$ ) |
|----------|--------|------------------------------|
| 4.98     | なし     | 0.0004                       |
| 7.52     | なし     | 0.0004                       |
| 10.00    | なし     | 0.0006                       |
| 12.44    | なし     | 0.0007                       |
| 14.98    | なし     | 0.0008                       |
| 30.0     | なし     | 0.0011                       |
| 48.73    | なし     | 0.0018                       |

【0076】【実施例2】実施例1で得られた、非晶質性ジアリールエテン誘導体を50wt%含有した光素子用有機材料を用い、自己保持型の光スイッチを作製した。

【0077】作製方法について説明する。図6は、マッハツェンダー型（MZ型）光スイッチを作製するための説明図である。シリコン基板1上に $SiO_2$ を基本材料とした下部クラッド層2を通常の火炎堆積法により作製し、 $SiO_2$ にドーパントを含有させたコア層4を堆積してMZ型となるようにエッチングし、MZ型の途中の導波路コア部5、6が露出するよう、上部クラッド層3を形成したものである。

【0078】図7は本発明の光素子用有機材料を用いた光素子の斜視図であり、図8は図7のA-A'断面図である。この光素子は、図6の露出した導波路コア部5、6に本発明の光素子用有機材料7を塗布し乾燥後、さらにオーバー上部クラッド層として、透明フッ素樹脂層8（旭硝子社・サイトップ）を塗布・乾燥して作製した。

【0079】用いた光素子用有機材料は、表1のNo. 1-1のフッ素系ジアリールエテン誘導体と、フッ素置換されたモノマーから重合したフッ素化PMMA（ $M_w = 50,000$ ）を重量比で1:1に秤取り、MIBKとクロロベンゼンの混合溶媒（混合比=1:1）に溶解して塗布した。乾燥後、透明フッ素樹脂を専用のフッ素系溶剤に溶解したものを塗布し乾燥してMZ型2×2スイッチを作製した。

【0080】本実施例では、二つの露出したコア部5、6の双方に本発明の光素子用有機材料を塗布したが、片方の露出したコア部6だけに本発明の光素子用有機材料7を塗布し、もう片方の露出したコア部5には屈折率を本発明の光素子用有機材料7にあわせたフッ素化PMMA（一部フッ素化されたモノマーと通常のMMAモノマーの共重合体；屈折率=1.442（1.5  $\mu m$ ）を塗

布して作製してもよい。

【0081】作製したMZ型2×2スイッチ（図7、図8）のポート1から入射光を入れ、ポート3、ポート4から出てくる出射光をモニタし、スイッチング特性を検討した。スイッチさせる制御光としては365nmの紫外光と580nmの可視光を用い、露出したコア部6の部分に塗布した本発明の光素子用有機材料にだけ上記の二つの制御光が照射されるようにした。その結果を図9に示す。図9から明らかなように、制御光を照射する前はポート1から入射した光はポート3へ出力していたが、制御光である紫外光（365nm）を照射した場合、ポート1から入射した光はポート4へと出力しスイッチングできた。さらに、もう一つの制御光である可視光（580nm）を照射すると、元の状態へ戻りスイッチング動作を確認することができた。

【0082】【実施例3】光LAN用T型コネクタを作製した。図10、図11に本発明の光LAN用T型コネクタを示す。

【0083】T字型の導波路9を通常の方法を用いて作製した後、ダイシング・ソウ（ディスコ社製）により、幅3  $\mu m$ のスリットを入れた。そのスリットの端の方から表1のNo. 1-7の化合物と全フッ素化PMMAの混合物を流し入れ、乾燥して、屈折ミラー10を形成した。この屈折ミラー10の屈折率はT字型導波路9と一致するようにあらかじめ調整されたものである。

【0084】ポート1から入射光を入れると屈折ミラー10は屈折率がT字型導波路9と同じであり、厚さが3  $\mu m$ と薄いため、入射光はそのまま導波していき、ポート3から出射する。ここへ、制御光（470nm）を照射すると、屈折ミラー10の屈折率が大幅に上昇し、入射した光は斜め方向へと反射され、ポート4へ出射することができた。この屈折率ミラー10に580nmの制御光を照射すると、屈折率が元へ戻り、入射光はポート

3へと導かれ、T字型の光コネクタとなることが確認できた。

【0085】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明では結晶性のジアリールエテン誘導体ではなく非晶質のジアリールエテン誘導体を用いたため、本発明による光素子用有機材料を、高濃度に分散できるようになり、 $\Delta n$ が非常に大きく、光で光を制御することのできる光素子用機能性材料として大きな効果を発揮することができた。

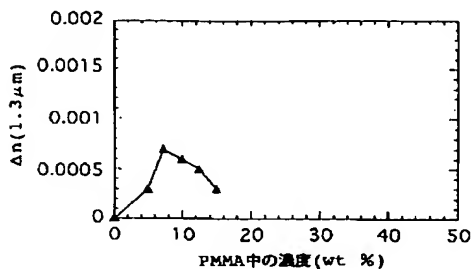
【0086】また、炭素数6以上のアルキル鎖をジアリールエテン誘導体分子内に導入したため非晶質性が向上し、アルキル鎖の一部または全部をフッ素置換した場合には、アルキル鎖の炭素数は3以上で非晶質性となり特にアルキル鎖の末端をフッ素置換した場合には高分子内に非常に高濃度に均一分散することが可能となり、 $\Delta n$ が非常に大きく、光で光を制御することのできる光素子用機能性材料として大きな効果を発揮することができた。

【0087】さらにまた、嵩高い置換基をジアリールエテン誘導体分子内に導入した場合にも非晶質性が向上し、高分子内に非常に高濃度に均一分散することが可能となり、 $\Delta n$ が非常に大きく、光で光を制御することのできる光素子用機能性材料として大きな効果を発揮することができた。

【図面の簡単な説明】

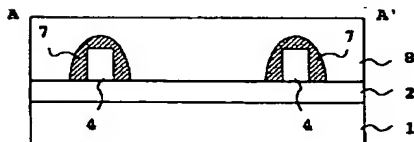
【図1】高結晶性ジアリールエテン誘導体の屈折率変化( $\Delta n$ ) (PMMA中)を示す特性図である。

【図1】



比較例1の光素子用有機材料の $\Delta n$

【図8】



【図2】低結晶性ジアリールエテン誘導体の屈折率変化( $\Delta n$ ) (PMMA中)を示す特性図である。

【図3】本発明の光素子用有機材料の屈折率変化( $\Delta n$ ) (PMMA中)を示す特性図である。

【図4】低結晶性ジアリールエテン誘導体を含有させたときの絶対屈折率 (PMMA中)を示す特性図である。

【図5】本発明の光素子用有機材料の絶対屈折率 (PMMA中)を示す特性図である。

【図6】本発明を用いた光素子作製を説明する斜視図である。

【図7】本発明を用いた光素子の斜視図である。

【図8】図7の光素子のA-A'断面図である。

【図9】本発明を用いた光素子の特性を示す特性図である。

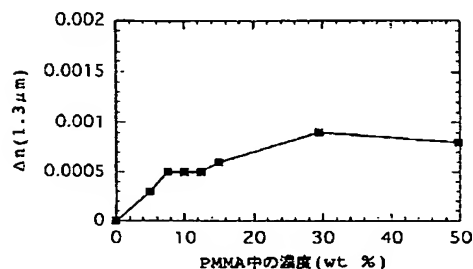
【図10】本発明を用いた光素子の上面図である。

【図11】図10の光素子の斜視図である。

【符号の説明】

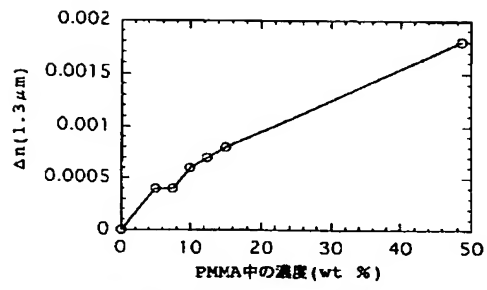
- 1 シリコン基板
- 2 下部クラッド層
- 3 上部クラッド層
- 4 導波路コア部 (コア層)
- 5 露出したコア部
- 6 露出したコア部
- 7 本発明の光素子用有機材料
- 8 透明フッ素樹脂層
- 9 T字型導波路
- 10 屈折ミラー

【図2】



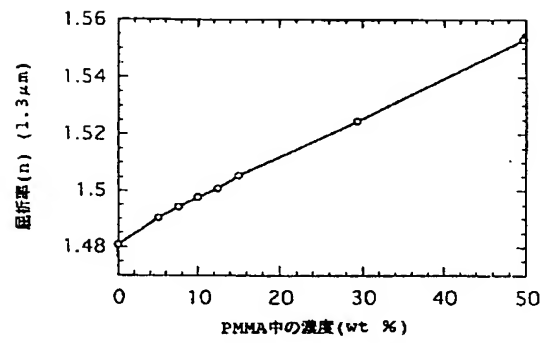
比較例2の光素子用有機材料の $\Delta n$

【図3】



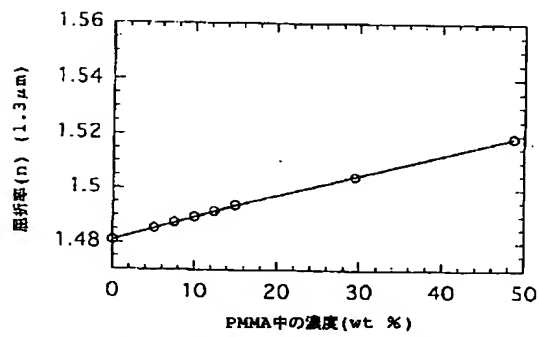
実施例1の光素子用有機材料の $\Delta n$

【図4】



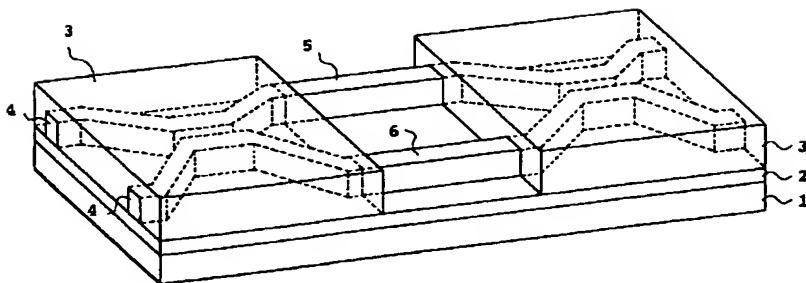
比較例2の光素子用有機材料の絶対屈折率

【図5】

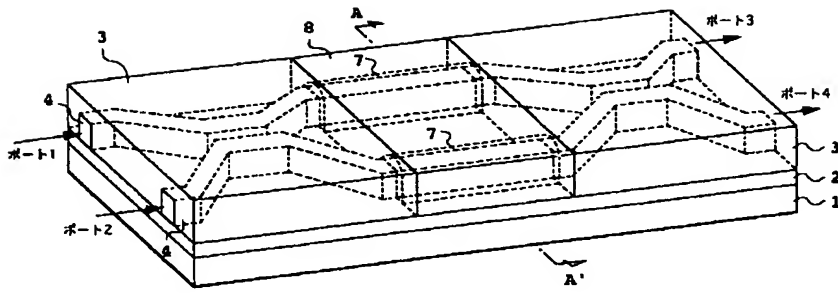


実施例1の光素子用有機材料の絶対屈折率

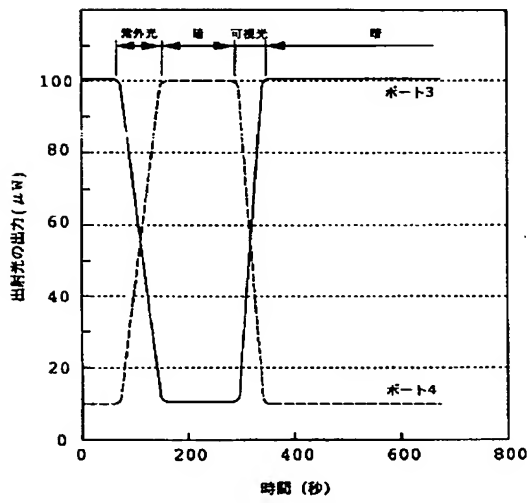
【図6】



【図7】

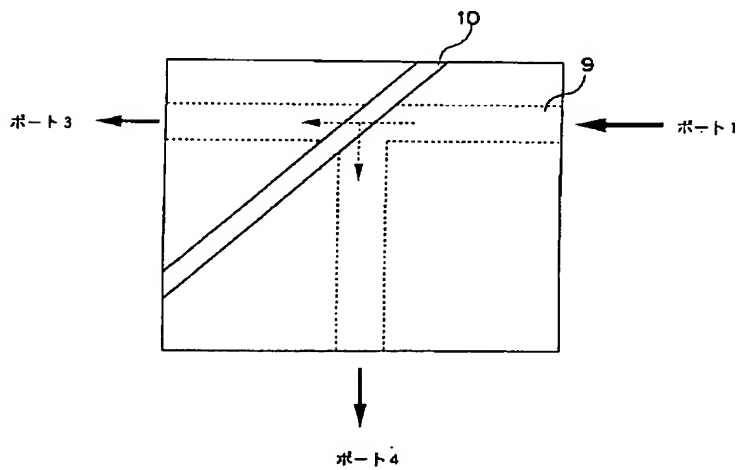
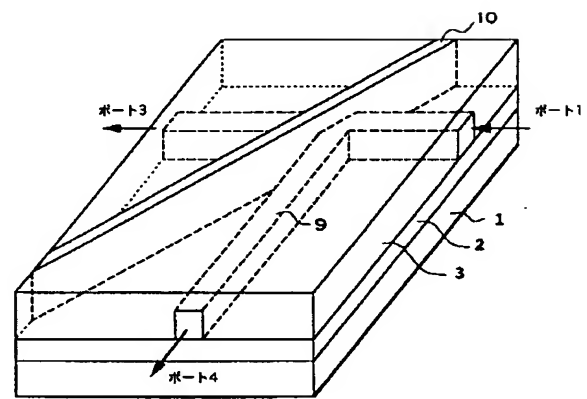


【図9】



【図10】

【図11】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I                        | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|----------------------------|--------|
| C O 8 K 5/45               | K B W |        | C O 8 K 5/45               | K B W  |
| C O 8 L 101/00             |       |        | C O 8 L 101/00             |        |
| G O 2 B 1/04               |       |        | G O 2 B 1/04               |        |
| G O 2 F 1/313              |       |        | G O 2 F 1/313              |        |
| (72) 発明者 海老沢 文博            |       |        | (72) 発明者 石川 篤              |        |
| 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日  |       |        | 大阪府大阪市都島区友誼町 1 丁目 5 番 90 号 |        |
| 本電信電話株式会社内                 |       |        | 鐘紡株式会社開発研究所内               |        |
| (72) 発明者 助川 健              |       |        | (72) 発明者 小林 立也             |        |
| 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日  |       |        | 大阪府大阪市都島区友誼町 1 丁目 5 番 90 号 |        |
| 本電信電話株式会社内                 |       |        | 鐘紡株式会社開発研究所内               |        |
|                            |       |        | (72) 発明者 堀川 幸雄             |        |
|                            |       |        | 大阪府大阪市都島区友誼町 1 丁目 5 番 90 号 |        |
|                            |       |        | 鐘紡株式会社開発研究所内               |        |